

A talaj izotóposan kicserélhető foszfortartalmának meghatározása

OSZTOICS ANDRÁSNÉ és VARRÓ TIBOR

MTA Talajtani és Agrokémia Kutató Intézete, Budapest és Kossuth Lajos Tudományegyetem
Kémiai Intézet, Kolloidkémiai Részleg, Debrecen

FRIED (1964) szerint a talajok izotóposan kicserélhető P-tartalma (E_t) a talaj felületén és a talajoldatban levő foszfát azon mennyisége, amely laboratóriumi körülmények között könnyen kicserélhető az oldathoz adott ^{32}P -vel jelzett ortofoszfácionokkal. A talaj izotóposan kicserélhető P-tartalma azonban nem egységesen definiálható mennyiség, mivel értékét a talaj tulajdonságai mellett a következő vizsgálati körülmények is befolyásolják:

— a talaj : oldat arány, amely 1 : 2,5 – 1 : 200 között változik (MC AULIFFE et al., 1947; RUSSEL et al., 1954; TALIBUDEEN, 1957; AMER, 1962; IPINMIDUN, 1973; BOWMAN és OLSEN, 1979);

— a talajhoz adott folyadékfázis összetétele, amely lehet H_2O ; 0,01 M CaCl_2 ; 0,1 N HCl ; 0,015 N CaSO_4 ; 0,1 M NaCl ; 0,02 M KCl + valamilyen szerves oldószer (TALIBUDEEN, 1957; ARAMBARRI és TALIBUDEEN, 1959a; PARTON, 1963; JOSE és KRISHNAMOORTHY, 1972; BOWMAN és OLSEN, 1979);

— a hőmérséklet (ARAMBARRI és TALIBUDEEN, 1959b; BARROW és SHAW, 1975);

— a talajszuszpenzióhoz a vizsgálat során hozzáadott foszfor mennyisége, mely $\mu\text{g P/cm}^3$ -től mg P/cm^3 nagyságrendig változhat (RUSSEL et al., 1954; TALIBUDEEN, 1957; AMER, 1962; IPINMIDUN, 1973; DALAL és HALLSWORTH, 1977);

— a talaj és oldatfázis előkeverési ideje (előegyensúly) (AMER, 1962; IPINMIDUN, 1973);

— a ^{32}P -vel történő jelzés módja (SELVARATNAM et al., 1980);

— az izotópcseré ideje, mely 30 perc és 14 nap között változik (MC AULIFFE et al., 1947; TALIBUDEEN, 1958; RENNIE és MC KERCHER, 1959; AMER, 1962).

A különböző feltételek mellett mért E_t -értékek összehasonlítása azonban nehéz. Még a jelenleg elfogadott vizsgálati eljárásokban is vannak lényeges különbségek. Az I. táblázatban a KGST (RICHTER, 1982), a bécsi Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (IAEA, 1976) és az amerikai „Talajanalízis” (PAGE, 1982) módszerekönyvekben megadott néhány jellemző vizsgálati körülményt foglaltuk össze.

Az előzőek alapján látható, hogy az irodalomban nem található a talaj tulajdonságait, P-tartalmát figyelembe vevő egységes módszer a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmának meghatározására. Megvizsgáltuk, hogy az egyes vizsgálati feltételek külön-külön hogyan és milyen mértékben befolyásolják az izotóposan kicserélhető P-tartalom nagyságát. Célunk volt, hogy méréseink alapján olyan

1. táblázat

A talaj E_r -értékének meghatározására jelenleg elfogadott módszerek néhány jellemző vizsgálati feltétele

(1) Vizsgálati feltételek	(2) KGST (RICHTER, 1982)	(3) Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (1976)	(4) USA (PAGE, 1982)
a) Talaj : oldat arány	1 : 20	1 : 20	1 : 20
b) Folyadékfázis összetétele	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaCl ₂	H ₂ O
c) A talaj és oldat előkeverési ideje	24 h	23 h	* h ** —
d) A talajoldathoz hozzáadott foszfor	—	* 0,03 µgP/cm ³ ** 2 µgP/cm	f) * 1 órás előkeverés után 1 cm ³ 5 · 10 ⁻⁶ M KH ₂ PO ₄ -ot tartal- mazó ³² P-oldatot adnak a szusz- penzióhoz g) **előkeverés nélkül 10 ⁻⁴ M KH ₂ PO ₄ -ot tartalmazó ³² P olda- tot adnak a talajhoz
e) Izotópcseré ideje	18 h	1 h	24 h

Megjegyzés: A talaj vízdítható P-tartalma * közepes vagy nagy, ** kicsi.

kísérleti feltételeket javasoljunk, amelyek a talaj tulajdonságait és P-tartalmát figyelembe veszik.

Irodalmi adatok azt mutatják, hogy a talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmát a vizsgálati feltételek közül a legnagyobb mértékben a ³²P-izotópcseré ideje és a talajhoz a vizsgálat során hozzáadott P-mennyiség (hordozó) befolyásolja. Ezek megválasztásában nincs egységes állásfoglalás.

Másik közleményünkben (OSZTOICSNÉ és VARRÓ, 1986) bizonyítottuk, hogy a talajokon lejátszódó ³²P-cseré kinetikai vizsgálata lehetőséget nyújt a kísérlet céljának megfelelő reakcióidő kiválasztására.

Jelen munkánk célja annak tanulmányozása, hogy a meghatározás során a talajhoz adott P-hordozó mennyisége hogyan befolyásolja az izotóposan kicserélhető P-tartalmat, valamint a talaj tulajdonságai és P-tartalma milyen szerepet játszanak a hordozóként használt foszfor mennyiségének megállapításában.

Az izotóposan kicserélhető foszfor meghatározásának módszerei

Hordozómentes módszer:

A talaj és az oldat közötti izotópcseré-egyensúly esetén:

$$\frac{{}^{32}\text{P}_{\text{felület}}}{\text{P}_{\text{felület}}} = \frac{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}}{\text{P}_{\text{oldat}}} \quad (1)$$

Az (1) egyenletből a talaj felületi P-tartalma meghatározható:

$$P_{\text{felület}} = \frac{{}^{32}\text{P}_{\text{felület}}}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} \cdot P_{\text{oldat}} \quad (2)$$

Ez az ún. Paneth elv, melyet a talajok felületi P-tartalmának meghatározására 1947-ben MC AULIFFE alkalmazott először.

A gyakorlatban a ${}^{32}\text{P}_{\text{felület}}$ nehezen mérhető, ezért úgy határozzuk meg, hogy ismert aktivitású ${}^{32}\text{P}$ -t adunk az oldathoz (${}^{32}\text{P}_0$) és t egyensúlyi idő után mérjük az oldat aktivitását (${}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}$); a kettő különbsége a felületen kötött ${}^{32}\text{P}$ -t adja. Behelyettesítve a (2) egyenletbe:

$$P_{\text{felület}} = \frac{{}^{32}\text{P}_0 - {}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} \cdot P_{\text{oldat}} \quad (3)$$

$$P_{\text{felület}} = \left[\frac{{}^{32}\text{P}_0}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} - 1 \right] \cdot P_{\text{oldat}} \quad (4)$$

A talaj–oldat rendszerben az izotóposan híguló összes foszfor (E_t) (RUSSEL et al., 1957):

$$E_t = P_{\text{felület}} + P_{\text{oldat}} \quad (5)$$

Behelyettesítve:

$$E_t = \left[\frac{{}^{32}\text{P}_0}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} - 1 \right] \cdot P_{\text{oldat}} + P_{\text{oldat}} \quad (6)$$

$$E_t = \frac{{}^{32}\text{P}_0}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} \cdot P_{\text{oldat}} \quad (7)$$

A $t=0$ időpontban a rendszerhez adott ${}^{32}\text{P}$ -izotóp aktivitásának (${}^{32}\text{P}_0$) és t idő elteltével az egyensúlyi oldat aktivitásának mérése (${}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}$) azonos körülmények között történik. A ${}^{32}\text{P}_0$ méréséhez a talaj nélküli oldószerhez adják a ${}^{32}\text{P}$ -izotópot, melynek jelentős része ilyen kísérleti feltételek mellett az eszközök falán megkötődik. Ezt elkerülhetjük, ha az oldószerben $0,03 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ P-koncentrációt biztosítunk (AMER, 1962; IAEA, 1976).

A hordozómentes módszer a talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmának meghatározására csak akkor ajánlott, ha a talaj vízzoldható P-tartalma nagy (DALAL és HALLSWORTH, 1977; AMER, 1962; IPINMIDUN, 1973).

Hordozós módszer

Az alacsony P-tartalmú talajoknál nehézséget jelent az oldat P-koncentrációjának pontos mérése, valamint a ${}^{32}\text{P}$ irreverzibilis megkötődése is. Ezért egyes kutatók az oldat P-tartalmát növelték:

— erélyesebb extrakciós közeg (szerves oldószer) hozzáadásával (TALIBUDEEN, 1957, 1958); (Ez a módszer kevésbé terjedt el, mivel a talaj pH-ja a szerves oldószer hatását nem egyértelműen befolyásolja.), vagy

— jól oldódó P-vegyület vizes oldatának hozzáadásával (RUSSEL et al., 1954; MATTINGLY és TALIBUDEEN, 1960; FRIED, 1964).

Ha a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmának meghatározásakor a talajszuszpenzióhoz vízdoldható P-t adnak — *hordozós módszerről* beszélünk. A hordozós módszernél:

$$E_t = \frac{{}^{32}\text{P}_0}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} \cdot \text{P}_{\text{oldat}} - \text{P}_{\text{hozzáadott}} \quad (8)$$

ahol:

P_{oldat} : t egyensúlyi idő után az oldat P-koncentrációja;

$\text{P}_{\text{hozzáadott}}$: a hordozóként adott oldat P-koncentrációja.

Az ötvenes években RUSSEL és munkatársai (1954), GUNNARSON és FREDRIKSSON (1952), FRIED (1964) magas P-koncentrációt alkalmaztak hordozóként és megállapították, hogy a vizsgálati rendszer inaktív P-tartalmának növekedésével nő a ${}^{32}\text{P}$ kicserélődési egyensúly eléréséhez szükséges idő, azaz a P-szorpció az izotópcsere sebességét befolyásolja. Az említett szerzők az izotópcsere idejének növelésével törekedtek a hordozószinttől független, valódi E_t -érték meghatározására.

AMER (1962) kis- és közepes P-megkötő képességű talajoknál a hordozóként adott foszfor mennyiségének növelésével a meghatározás érzékenységeinek csökkenését tapasztalta. Eredményei alapján az ilyen típusú talajoknál 1:100 talaj:oldat arány mellett 0,2 ppm P-koncentrációjú oldatot javasolt az E_t meghatározására.

Általában a nagy P-megkötő képességű, kevés vízdoldható foszfort tartalmazó talajoknál az oldat kis P-koncentrációjának mérési nehézségei mellett a ${}^{32}\text{P}$ jelentős mértékű irreverzibilis megkötődésével is számolni kell. A ${}^{32}\text{P}$ irreverzibilis megkötődését az oldat P-koncentrációjának növelése csökkenti, ezért ha a ${}^{32}\text{P}$ kicsapódásának lehetősége fennáll, növelik a hordozó mennyiségét. Ekkor viszont a talajszuszpenzióhoz adott foszfor egy része irreverzibilisen szorbeálódhat.

A P-hordozó alkalmazása esetén fellépő irreverzibilis P-szorpció okozta hiba elkerülésére AMER (1969) azt javasolta, hogy különböző hordozószintek alkalmazása esetén ne vonjuk le az adott hordozó mennyiségét, hanem az egyes hordozószinteken külön-külön számítsuk ki a talaj–oldat rendszer összes izotóposan kicserélhető P-tartalmát (E_t').

$$E_t' = \frac{{}^{32}\text{P}_0}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} \cdot \text{P}_{\text{oldat}} \quad (9)$$

Az így kapott E_t' -értékeket az adott hordozó mennyiségének függvényében ábrázolva a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmát (E_t) a 0 hordozószintre extrapolált érték jelenti.

MATTINGLY és TALIBUDEEN (1960) olyan P-tartalmú oldat használatát tartják célszerűnek a ${}^{32}\text{P}$ bevitelére, amely az egyensúlyi oldatban nem változtatja meg számottevően a P-szintet.

Hasonlóképpen fogalmazott BECKETT és WHITE (1964) is, akik a ${}^{32}\text{P}$ -izotópcsere mérésekor olyan P-koncentráció alkalmazását javasolták, amelynél a foszfor az oldatból nem kötődik meg a talajon és a talajból sem oldódik ki, tehát az oldatban a $\Delta\text{P}=0$ (az egyensúlyi P-koncentráció; EPC). Ebből a szemléletmódból kiindulva BECKETT és WHITE (1964) szerint az E_t' -érték a t egyensúlyi idő után a talajon lévő foszfor azon mennyisége, amely izotóposan kicserélhető.

A talajok egyensúlyi koncentrációjának megfelelő foszfort alkalmazva hordozóként, az izotóposan kicserélhető P-tartalmának (E_i) számítására a (8) egyenlet a következő formában írható:

$$E_i = \left[\frac{{}^{32}\text{P}_0}{{}^{32}\text{P}_{\text{oldat}}} - 1 \right] \cdot \text{P}_{\text{oldat}} \quad (10)$$

mivel a hordozóoldat P-koncentrációja \cong az egyensúlyi oldat P-koncentrációjával.

A (10) egyenlet formailag megegyezik a (4) egyenlettel. A (4) egyenlet alkalmazásakor azonban a talajt gyakorlatilag foszfor nélküli oldószerrel hozzák egyensúlyba, s így a talaj tulajdonságaitól, P-tartalmától függően a talaj P-tartalmának egy része oldatba megy (P_{oldat}). Így a ${}^{32}\text{P}$ -izotópcserével csak az oldódás után a felületen maradt izotóposan cserélhető P-tartalom határozható meg ($\text{P}_{\text{felület}}$). A talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmát ilyen körülmények között a $\text{P}_{\text{felület}}$ és az egyensúlyi oldat P-tartalmának összege adja ((5) egyenlet).

Valójában ugyanazt az izotóposan kicserélhető P-tartalmat kell kapnunk az (5) és (10) egyenlet segítségével is, mivel BECKETT és WHITE (1964) a (10) egyenlet alkalmazásakor feltételezik, hogy az egyensúlyi periódus alatt a talajból a foszfor nem oldódik ki és nem is kötődik meg. Ha a talajhoz adott oldat P-koncentrációja kisebb, az egyensúlyi P-koncentrációnak (EPC) megfelelő értéknél a talajról foszfor deszorbeálódik, így a (10) egyenlet alapján számított izotóposan kicserélhető P-tartalom (E_i') kisebb lesz, mint a valódi E_i . Ha viszont az EPC-nél több foszfort viszünk a rendszerbe, a talajon történő P-szorpció miatt a számított izotóposan kicserélhető P-tartalom nagyobb lesz az E_i -nél. Ha ezeket a különböző $\pm \Delta\text{P}$ -hoz tartozó értékeket (E_i') $\Delta\text{P}=0$ -ra interpoláljuk, a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmát kapjuk.

Anyag és módszerek

A talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmának vizsgálatára szolgáló hordozómentes és hordozós módszerek jobb megismerése és alkalmazhatósági feltételeik pontosítása céljából összehasonlító vizsgálatokat végeztünk négy különböző talajon. Kémiai és fizikai tulajdonságaikra vonatkozó adatokat korábbi közleményünk tartalmazza (OSZTOICSNÉ és VARRÓ, 1986). A talajok 1 g-jához 0; 40; 80; 160; 320 μg foszfort adtunk KH_2PO_4 vizes oldata formájában, összekevertük és másfél évig szobahőmérsékleten érleltük. Az oldat térfogatát úgy választottuk meg, hogy az a talaj szántóföldi vízkapacitása 60%-ának feleljen meg. Ezt a nedvességtartalmat az érlelés alatt fenntartottuk. Érlelés után mindegyik talajmintából meghatároztuk az izotóposan kicserélhető P-tartalmat hordozómentes és hordozós módszerrel. A vizsgálatokat szobahőmérsékleten, vizes közegben, 1 : 10 talaj : oldat arány mellett végeztük.

Hordozómentes módszerrel végzett kísérletek

5 g, 2 mm-es szitán átszitált, légszáraz talajt műanyag edénybe mértünk és hozzáadtunk 50 cm^3 desztillált vizet és egy csepp toluolt a mikrobiológiai tevékenység

2.

A vizsgált talajok egyensúlyi P-koncentrációjának

(1) Hordozó koncent- ráció µgP/g talaj	A talajon megkötött									
	(3) Réti talaj (Hajdúböszörmény)					(4) Csernozjom talaj (Orosháza)				
	A talaj érlelésekor									
	0	40	80	160	320	0	40	80	160	320
0	-0,7	-2,6	-6,1	-18,9	-55,2	-0,6	-1,7	-3,8	-10,8	-33,9
5	+4,0	+1,8				+4,4	+3,0	+0,7	-7,3	
10	+8,6	+6,0	+1,7			+9,1	+7,3	+5,0	-3,0	
20	+17,5	+14,2	+8,9	-2,7		+18,3	+16,0	+13,6	+4,2	-20,8
30	+34,7		+15,7	+3,0						
40		+29,3	+22,7	+9,6		+35,9	+33,1	+29,3	+18,7	-9,4
50				+14,6						
60				+17,7						+1,4
70										
80										+12,2
90										
100										20,5
120										
140					-2,0					
160					+2,0					
180					+9,2					
200					+12,3					
240					+22,7					

* A talaj-oldat arány 1 : 10

visszaszorítására. A szuszpenziót 24 óráig rázattuk körkörös rázógépen, majd 0,1 cm³ (70–100 kBq) hordozómentes ³²P-oldattal jeleztük és további 24 óráig rázattuk. Rázás után a szuszpenziót szűrtük és meghatároztuk a szűrlet (24 órás egyensúlyi oldat) ³²P aktivitását és P-tartalmát. A szűrlet ³²P aktivitását Beckman LS-150 típusú folyadékszintillációs berendezéssel mértük. A szcintillációs folyadék készítésekor 1000 cm³-es lombikba kb. 800 cm³ toluollal 100 cm³ BBS-3-t mostunk be, hozzáadtunk 8 g 2-(4'-tercierbutil-fenil)-5-(4''bifenil)-1,3,4-oxadiazolt, és 0,5 g 2-(4'-bifenil)6-fenil-benzoxazolt, majd a lombik tartalmát toluollal jelig töltöttük. A meghatározáshoz zárható üvegedényekbe 19–19 cm³ szcintillációs folyadékot mértünk be, 1–1 cm³ szűrletet adtunk hozzá, alaposan összeráztuk, majd behelyeztük a készülékbe és 30 perc után mértük a minták ³²P-aktivitását.

A talajmintákkal párhuzamosan minden alkalommal meghatároztuk a ³²P jelzőoldat aktivitását (³²P₀) is; 50 cm³ 0,03 µg P/cm³ tartalmú vizes oldatot pipettáztunk műanyag edénybe és hozzáadtunk egy csepp toluolt. 24 órás rázás után a talajmintákhoz hasonlóan 0,1 cm³ hordozómentes ³²P-oldattal jeleztük, majd 24 óráig ismételtén rázattuk, szűrtük és a ³²P aktivitását a leírtak szerint mértük. Minden mérést két ismétlésben végeztünk. Miután a rövid felezési idő miatt (14,3 nap) a ³²P-

táblázat

(ECP) függése a talajok P-tartalmától*

(2)

P-mennyisége (ΔP , $\mu\text{gP/g}$)

(5) Karbonátos homoktalaj (Örbottyán)					(6) Agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály)				
(7) alkalmazott P-adag, $\mu\text{gP/g}$									
0	40	80	160	320	0	40	80	160	320
-0,7	-2,5	-6,0	-19,6	-54,0	-0,6	-0,7	-0,9	-1,5	-5,7
+3,9	+1,7	-2,7						+8,3	+4,3
+8,6	+6,0	+0,9					+18,8	+18,1	+13,7
+17,2	+13,5	+7,3	-8,6		+19,3		+28,7	+27,5	+22,7
		+13,8	-2,8				+38,2	+36,6	+30,9
+33,1	+27,6		+2,6		+38,8	+38,7	+48,0		+40,1
			+11,3		+58,9	+58,0	+57,6		
					+88,2	+67,4	+67,1		
					+97,9	+77,4			+67,0
				-10,1	+116,7				
				-7,2	+135,5				
				+0,4					
				+9,3					

izotóp a mérendő sorozat mérési ideje alatt számottevően bomlik, minden egyes mérési adatot azonos időpontra számítottunk át. Az egyensúlyi oldat P-tartalmát MURPHY és RILEY (1962) módszerével határoztuk meg. A talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmának számítására a (7) egyenletet alkalmaztuk.

Hordozós módszerrel végzett vizsgálatok

a) A közepes P-megkötő képességű és a kis P-tartalmú (kontroll minta) réti talaj, és a nagy P-megkötő képességű agyagbemosódásos barna erdőtalaj különböző P-adaggal érlelt mintáiból 5–5 g mennyiséget mértünk be műanyag edényekbe, hozzáadtunk 50 cm^3 $0,5\text{--}40\text{ }\mu\text{g/cm}^3$ ill. $0,5\text{--}14\text{ }\mu\text{g/cm}^3$ P-tartalmú vizes oldatot ($5\text{--}400\text{ }\mu\text{g P/g}$ talaj ill. $5\text{--}140\text{ }\mu\text{ P/g}$ talaj) és egy csepp toluolt. A munka további menete megegyezett a hordozómentes módszernél leírtakkal.

b) A közepes P-megkötő képességű talajok különböző P-adagokkal érlelt mintáin előkísérletben a P-szorpció izoterma alapján meghatároztuk azt a kiindulási P-koncentráció tartományt az oldatban, ahol a talaj kismértékű deszorpcióját kismértékű szorpció követi, mely a talaj tulajdonságaitól és vízdoldható P-tartalmától függ (2).

táblázat). Ez minden minta esetén 4–5 különböző P-koncentrációjú oldatot jelent. Ezután 5–5 g talajt 50–50 cm³, az előkísérlet alapján megállapított, különböző P-koncentrációjú oldattal és egy csepp toluollal 24 óráig rázattunk. A továbbiakban a hordozómentes módszernél leírtak alapján jártunk el.

A kísérletben minden talajmintából két párhuzamos vizsgálatot végeztünk.

A talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmát (E_t) a (8) egyenlet, valamint az AMER (1962), illetve BECKETT és WHITE (1964) által ajánlott értékelés segítségével számítottuk.

Az eredmények értékelése

A vizsgált talajminták hordozómentes módszerrel mért izotóposan kicserélhető P-tartalmát a 3. táblázat tartalmazza. Az E_t -értékek százalékos szórása 4–7%, a kontrollminták kivételével, ahol 10–15%-os szórást tapasztaltunk. A három közepes

3. táblázat

A vizsgált talajok hordozómentes módszerrel mért izotóposan kicserélhető P-tartalma (E_t , $\mu\text{g P/g talaj}$)*

(1) A talaj érlelésénél alkalmazott P-adag, $\mu\text{g/g}$	(2) Réti talaj (Hajdú- bőszörmény)	(3) Csernozjom talaj (Orosháza)	(4) Karbonátos homoktalaj (Örbottyán)	(5) Agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály)
0	28,4	25,8	17,5	156,2
40	43,8	34,9	30,5	103,5
80	63,5	50,3	47,7	99,4
160	115,1	86,8	86,5	112,0
320	206,0	144,5	150,6	168,2

* Az E_t -értékeket a (7) összefüggés alapján számoltuk

P-megkötő képességű talaj esetén a P-adag növekedésével nő az izotóposan kicserélhető P-tartalom. A nagy P-megkötő képességű agyagbemosódásos barna erdőtalaj esetén viszont a P-adag növekedésével kezdetben csökken, majd nagyobb P-adag mellett nő az izotóposan kicserélhető P-tartalom, ami a ³²P jelentős mértékű irreverzibilis megkötődésére utal.

A talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmát hordozós módszerrel is meghatároztuk. A foszfor hordozóként való alkalmazásának és a (8) egyenlet használhatóságának alapvető feltétele, hogy a hordozóból szorbeált foszfor egyensúlyban maradjon az oldattal (reverzibilis szorpció), tehát a hordozó mennyisége ne befolyásolja a mért izotóposan kicserélhető P-tartalmat. TALIBUDEEN azonban már 1957-ben rámutatott arra, hogy egy semleges rothamstedi talajon $3,2 \cdot 10^{-7} - 1,5 \cdot 10^{-4}$ M foszfáthordozót alkalmazva a nagyobb koncentrációk szignifikánsan csökkentették a mért izotóposan kicserélhető P-tartalmat, bármilyen reakcióidőt alkalmaztak. THOMPSON és munkatársai (1960) pedig 10^{-4} M KH_2PO_4 -oldatot alkalmazva hordozóként, egyes talajoknál negatív értékeket kaptak az izotóposan kicserélhető P-tartalomra.

4. táblázat

A közepes P-megkötő képességű talajok izotóposan kicserélhető P-tartalma különböző hordozósínteken (E_r , $\mu\text{g P/g talaj}$)*

(1) Hordozó koncent- ráció, $\mu\text{gP/talaj}$	(2) Réti talaj (Hajdúszörmény)					(3) Csernozjom talaj (Oroszáza)					(4) Karbonátos homoktalaj (Órbottyán)				
	0	40	80	160	320	0	40	80	160	320	0	40	80	160	320
(5) A talaj érlelésénél alkalmazott P adag, $\mu\text{gP/g}$															
5	25,3	44,7	—	—	—	16,0	32,7	49,4	83,7	—	14,4	29,0	46,5	—	—
10	24,9	45,3	58,2	—	—	15,3	30,4	46,5	83,8	—	11,8	27,8	45,3	—	—
20	21,7	42,4	56,7	107,4	—	12,7	30,3	43,7	81,8	149,4	9,0	22,6	42,1	85,8	—
30	—	—	55,8	103,9	—	—	—	—	—	—	—	—	43,5	83,2	—
40	17,5	37,1	52,0	100,1	—	8,7	20,3	40,7	82,7	143,8	3,1	19,6	—	80,7	—
50	—	—	—	103,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	11,7	—	—	103,4	—	—	—	—	—	142,2	—	—	—	82,2	—
80	6,9	—	—	—	—	—	—	—	—	145,8	—	—	—	—	—
100	3,6	—	—	—	—	—	—	—	—	148,1	—	—	—	—	—
120	5,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	119,5
140	—	—	—	—	184,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	—	—	—	—	194,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	119,3
180	—2,1	—	—	—	194,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	—	—	—	—	196,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125,5
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	120,0
280	—12,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	—17,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Számítása az általánosan használt (8) egyenlettel történt

Hasonló jelenséget tapasztaltunk mi is a réti talaj kontrollmintájánál (4. táblázat), amikor a talaj vízzeloldható P-tartalmától jelentősen eltérő P-koncentrációjú oldatokat alkalmaztunk hordozóként.

AMER (1962; 1969) és IPINMIDUN (1973) azt tapasztalta, hogy a különösen nagy P-megkötő képességű talajok esetén a hordozószint növelésének hatására jelentősen változott a számított izotóposan kicserélhető P-tartalom. Ezért szükségesnek látszott, hogy a közepes és nagy P-megkötő képességű talajok különböző P-mennyiséggel érlelt mintáin megvizsgáljuk a hordozóként adott foszfor hatását az izotóposan kicserélhető P-tartalom értékére.

Az irodalmi adatokkal megegyezően a 4. táblázat alapján látható, hogy csak közepes P-megkötő képességű talajok nagy P-adaggal érlelt mintáin független az E_t -érték a hordozószinttől és alkalmazható a (8) egyenlet még abban az esetben is, ha nem alkalmazunk nagy P-koncentrációt az oldatban, azaz a hordozószinteket úgy választjuk meg, hogy az a talaj eredeti P-tartalmát jelentős mértékben ne befolyásolja.

A továbbiakban a réti-, csernozjom- és homoktalaj különböző P-adaggal érlelt mintáin az izotóposan kicserélhető P-tartalom (E_t) becslésére az AMER és a BECKETT—WHITE által ajánlott értékelési módot alkalmaztuk.

Az AMER-féle értékeléshez az E_t' -értéket a (9) egyenlet alapján számítottuk (5. táblázat).

A BECKETT—WHITE-féle értékeléshez a ΔP és E_t'' -értékeket a karbonátos homoktalajon és az agyagbemosódásos barna erdőtalajon a 6. táblázat tartalmazza.

Az értékeléseket grafikusán és lineáris regresszióval is elvégeztük. Az AMER és a BECKETT—WHITE által javasolt értékelések alapján kapott kicserélhető P-mennyiségek (E_t) a 7. táblázatban találhatók. A talajminták két párhuzamos vizsgálatából számított E_t -értékek szórása 1–10% között változott. A táblázatban megadott E_t -értékek a két mérés átlagai.

A táblázatból látható, hogy ha olyan P-koncentrációjú oldatot alkalmazunk hordozóként, amelyik lényegesen nem változtatja meg a talaj eredeti P-tartalmát, a talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmára az AMER és a BECKETT—WHITE által ajánlott értékeléssel közel azonos értékeket kapunk a közepes P-megkötő képességű talajoknál bármilyen P-adaggal érlelt mintán, a 320 $\mu\text{g/g}$ foszforral érlelt réti talajminta kivételével. (A két érték között a t -próba szignifikáns különbséget mutat.) Ha az így kapott értékeket a hordozómentes módszerrel mért adatokkal összehasonlítjuk, közepes P-tartalom esetén jó egyezést kapunk. A kis P-tartalmú talajoknál minden esetben nagyobb értékek adódnak hordozómentes módszerrel, valószínűleg a foszfor mérési pontatlansága miatt.

A réti és homoktalaj nagyadagú foszforral (320 $\mu\text{g P/g}$ talaj) kezelt mintáin jóval nagyobb értékeket kapunk hordozómentes módszerrel, mint a hordozós módszer alkalmazása esetén. Ezeknél a talajoknál — a hordozómentes módszert alkalmazva — az előegyensúly során a talajból nagy mennyiségű foszfor oldódik ki, amely a további egyensúly során újra szorbeálódhat, és a frissen kicsapódott P-vegyületek felületi aktivitása, ^{32}P megkötése sokkal nagyobb, ami végül is az izotóposan kicserélhető P-tartalom túlbecsüléséhez vezet.

AMER (1962), AMER és munkatársai (1969), DALAL és HALLSWORTH (1977), IPINMIDUN (1973) azt tapasztalták, hogy a nagy P-megkötő képességű talajokon az izotóposan kicserélhető P-tartalom mérésére sem a hordozómentes, sem a hordozós módszernél javasolt összefüggésekkel nem kaptak megfelelő értékeket.

5. táblázat

A közepes P-megkötő képességű talajok összes izotóposan kicserélhető P-tartalma a különböző hordozósínteken (E_e , $\mu\text{g P/g talaj}$)*

(1) Hordozó koncent- ráció, $\mu\text{g P/g}$ talaj	(2) Réti talaj (Hajdúböszörmény)					(3) Csernozjom talaj (Oroszáza)					(4) Karbonátos homoktalaj (Órbotján)				
	0	40	80	160	320	0	40	80	160	320	0	40	80	160	320
(5) A talaj érlelésénél alkalmazott P-adag $\mu\text{g P/g talaj}$															
0	28,4	43,8	63,5	—	206,0	20,7	34,9	50,3	86,8	144,6	17,4	30,5	47,7	86,5	150,6
5	31,2	49,7	—	—	—	21,0	37,7	54,4	89,7	—	19,4	34,0	51,5	—	—
10	34,9	55,4	70,6	—	—	25,3	40,4	56,5	93,8	—	21,8	37,8	55,3	—	—
20	41,7	62,4	78,5	127,4	—	32,7	50,3	63,7	101,8	169,4	29,0	42,6	62,1	105,8	—
30	—	—	87,2	134,0	—	—	—	—	—	—	—	—	73,5	113,2	—
40	57,5	77,1	95,8	140,1	—	48,7	60,3	80,7	122,7	183,8	43,1	59,8	—	120,7	—
50	—	—	—	154,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	142,2	—
60	71,7	—	—	163,4	—	—	—	—	—	202,2	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	225,8	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	248,1	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	239,5
140	—	—	—	—	324,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	—	—	—	—	354,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	279,3
180	—	—	—	—	374,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	—	—	—	—	396,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	325,5
240	—	—	—	—	420,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	360,0

* Az E_e -értékeket a (9) összefüggéssel számoltuk

6. táblázat

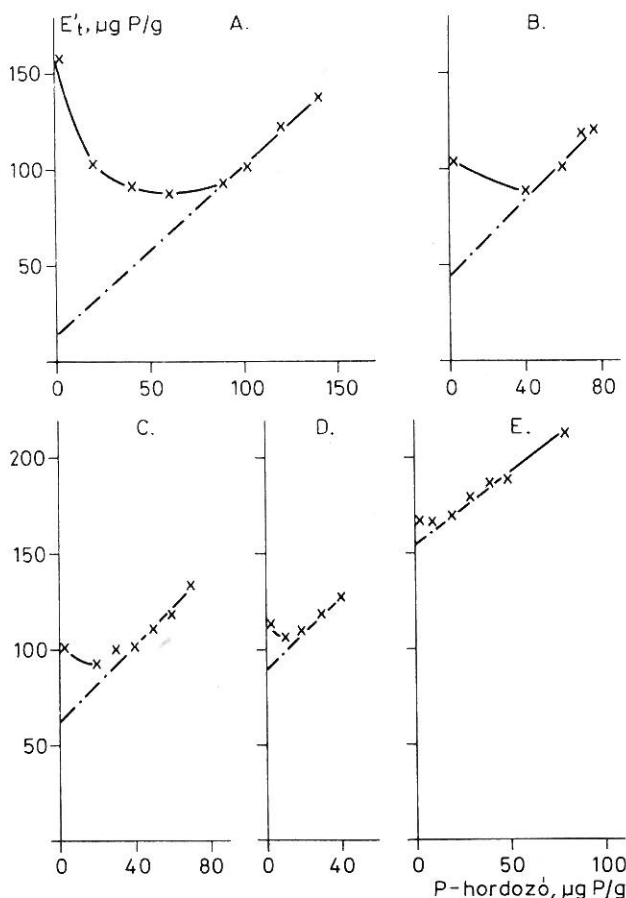
A ΔP és E_t'' -értékek a különböző P-hordozó szinteken az őrbottyáni karbonátos homoktalajon (A) és a ragályi agyagbemosódásos barna erdőtalajon (B) ($\mu\text{g P/g}$)

(1) Hordozó koncent- ráció, $\mu\text{g P/g}$	(2) A talaj érlelésekor alkalmazott P-adag, $\mu\text{g P/g}$									
	0		40		80		160		320	
	ΔP	E_t''	ΔP	E_t''	ΔP	E_t''	ΔP	E_t''	ΔP	E_t''
A. Karbonátos homoktalaj (Őrbottyán)										
0	-0,7	16,8	-2,5	28,0	-6,0	41,7	-19,6	66,9	-54,0	96,6
5	+3,9	18,3	+1,7	34,0	-2,7	43,8	—	—	—	—
10	+8,6	20,4	+6,0	37,8	+0,9	46,2	—	—	—	—
20	+17,2	26,3	+13,5	42,6	+7,3	49,4	-8,6	77,2	—	—
30	—	—	—	—	+13,8	57,3	-2,8	80,4	—	—
40	+33,1	36,2	+27,6	60	—	—	+2,6	83,3	—	—
60	—	—	—	—	—	—	+11,3	93,5	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—	-10,1	109,3
160	—	—	—	—	—	—	—	—	-7,2	112,0
200	—	—	—	—	—	—	—	—	+0,4	125,8
240	—	—	—	—	—	—	—	—	+9,3	129,2
B. Agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály)										
0	-0,6	155,6	-0,7	102,8	-0,9	99,5	-1,5	110,5	-5,7	162,5
10	—	—	—	—	—	—	+8,3	104,8	+4,3	159,1
20	+19,3	103,1	—	—	+18,8	92,2	+18,1	106,8	+13,7	162,3
30	—	—	—	—	+28,7	98,5	+27,5	115,8	+22,7	172,7
40	+38,8	91,3	+38,7	87,6	+38,2	100,8	+36,6	124,9	+30,9	177,4
50	—	—	—	—	+48,0	108,9	—	—	+40,1	178,5
60	+58,9	87,6	+58,0	99,0	+57,6	116,4	—	—	—	—
70	—	—	+67,4	117,2	+67,1	130,7	—	—	—	—
80	—	—	+77,4	118,1	—	—	—	—	+67,0	200,15
90	+88,2	92,8	—	—	—	—	—	—	—	—
100	+97,9	99,7	—	—	—	—	—	—	—	—
120	+116,7	121,5	—	—	—	—	—	—	—	—
140	+135,5	132,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Míg a közepes P-megkötő képességű talajokon a hordozós módszerrel mért E_t -értékek jó korrelációt mutattak a növény által felvett foszfor mennyiségével, ill. a talaj P-ellátottságával — (OLSEN cit.: AMER et al., 1969; MATTINGLY és TALIBUDEEN, 1960; MC AULIFFE et al., 1947; GUNNARSON és FREDRIKSSON, 1952; BOWMAN és OLSEN, 1979) — a nagy P-megkötő képességű talajoknál nem találtak korrelációt (RUSSEL et al., 1957; MC CONAGHY et al., 1966). AMER és munkatársai (1969) valamint WHITE (1976) ezeknél a talajoknál az amorf Fe- és Al-oxihidroxid jelenlétére vezeték vissza a ^{32}P nagymértékű irreverzibilis kötődését, s így az E_t túlbecslését. A közepes, valamint a nagy P-megkötő képességű talajok eltérő viselkedését már a hordozómentes módszer alkalmazásánál is tapasztaltuk (3. táblázat).

A hordozós módszernél a közepes P-megkötő képességű talajok bármilyen P-adaggal érlelt mintáján a hordozó mennyiségének növelésével nő a talaj-oldat rendszerben az összes izotóposan kicserélhető foszfor mennyisége (E_t') (5. táblázat), a

nagy P-megkötő képességű talajnál azonban csak a nagy P-adaggal érlelt mintákon tapasztalható ez az összefüggés (1. ábra). Kisebb P-adaggal érlelt mintáknál a hordozószint növelésével az összes kicserélhető P-tartalom (E_t) kezdetben csökken, majd nő.



1. ábra

Az E_t számítása az Amer-féle értékeléssel, az általunk javasolt módosítás szerint a különböző P-adagokkal érlelt agyagbemosódásos barna erdőtalajon (Ragály). A talaj érlelésekor alkalmazott P-adagok: A. 0, B. 40, C. 80, D. 160, E. 320 μg P/g talaj

A hordozószint emelésekor a hordozó mennyisége és az összes kicserélhető foszfor mennyisége (E_t) közötti negatív összefüggés, különösen a foszfor nélkül érlelt mintánál (kontrollminta) figyelhető meg. Az összes kicserélhető P-mennyiség (E_t) még magas (60 μg/g) P-hordozó mennyiségénél is csökkenő tendenciát mutat.

A nagy P-megkötő képességű agyagbemosódásos barna erdőtalaj különböző P-adaggal érlelt mintáinak $\Delta P=0$ értékei igen kis P-koncentrációjú oldatnak felelnek meg (6. táblázat), s a P-hordozó jelentős része szorbeálódik a talajon. A P-szorpció

7. táblázat

A talajok hordozómentes és hordozós módszerrel mért izotóposan kicserélhető P-tartalma (E_r , $\mu\text{g P/g talaj}$)

(1) Érle- léskor alkal- mazott P-adag, μgP/g	(2) Réti talaj (Hajdúböszörmény)			(3) Csernozjom talaj (Orosháza)			(4) Karbonátos homoktalaj (Örbottyán)		
	(5) Hor- dozó- mentes módszer	(6) Hordozós módszer		(5) Hor- dozó- mentes módszer	(6) Hordozós módszer		(5) Hor- dozó- mentes módszer	(6) Hordozós módszer	
		(7) AMER szerint	(8) BECKETT és WHITE szerint		(7) AMER szerint	(8) BECKETT és WHITE szerint		(7) AMER szerint	(8) BECKETT és WHITE szerint
0	28,4	27,3	27,2	25,8	17,2	17,2	17,5	15,6	15,5
40	43,8	46,8	46,2	34,9	34,8	34,3	30,5	29,9	29,4
80	63,5	61,9	60,8	50,3	50,9	49,7	47,7	46,6	45,4
160	115,1	107,0	105,2	86,8	83,8	83,0	86,5	86,2	83,1
320	206,0	161,6	188,9	144,5	147,7	146,3	150,6	117,6	121,2

növekedtével az (E_r')-értékeknek szintén növekvő tendenciát kell mutatniuk. Ez azonban csak a talaj nagy P-adaggal (160; 320 $\mu\text{g P/g}$) érlelt mintáin valósul meg. A kis P-adagok esetén, a hordozóból szorbeált P mennyiségének növekedésével (E_r')-értékek kezdetben csökkennek, majd emelkednek. Emiatt, a talaj alacsony P-tartalma esetén, a P-hordozó mennyisége és az (E_r'), valamint a $+\Delta P$ és az (E_r') között lévő kezdeti negatív összefüggés miatt, sem az AMER, sem a BECKETT és WHITE által javasolt értékelés nem vezethet helyes eredményre.

Így az értékelés során — azaz a „0” hordozóra történő extrapolálásnál, ill. a $\Delta P=0$ -ra való interpolálásnál — csak azokon a hordozószinteken mért (E_r') ill. a $+\Delta P$ -hez tartozó (E_r')-értéket vesszük figyelembe, ahol a P-hordozó szint növelésével nő az (E_r') ill. a $+\Delta P$ növekedésével az (E_r')-értéke is (1. ábra, 6. táblázat). Ennek fontosságát mutatjuk be a P-hozzáadás nélkül érlelt mintán. Ha az AMER által javasolt kiértékelésnél a 20; 40; 60 $\mu\text{g P/g}$ hordozó esetén mért (E_r') adatokat vesszük figyelembe, ill. ha ezen hordozószintek alkalmazásakor BECKETT—WHITE szerint a $+\Delta P-E_r'$ összefüggés alapján értékelünk — ahol negatív összefüggéseket tapasztaltunk — az E_r -re 110,1 ill. 109,8 $\mu\text{g P/g}$ -ot kapunk. Ha viszont a „0” hordozószintre való extrapolálás a 90; 100; 120; 140 $\mu\text{g P/g}$ hordozószinteken mért E_r' -értékek alapján történik; 16,4 $\mu\text{g P/g}$ izotóposan kicserélhető P-tartalmat (E_r) kapunk. Hasonló E_r -értékeket (16,8 $\mu\text{g P/g}$) kapunk a $\Delta P=0$ -ra történő interpolálással is, ha a 90; 100; 120 és 140 $\mu\text{g/g}$ P-hordozó alkalmazásakor szorbeált foszfor ($+\Delta P$) és E_r' -értékek figyelembevételével történik az értékelés. A 8. táblázat az általunk módosított értékeléssel számított E_r -ket mutatja. Látható, hogy ekkor az E_r -értékek hasonlóan a közepes P-megkötő képességű talajoknál tapasztaltakkal (7. táblázat) — nőnek a talaj P-tartalmának emelkedésekor, a nagy P-megkötő képességű talajok esetén is. Hasonló tendenciát mutat az AL-oldható P_2O_5 is — mely jelenleg a műtrágyázási szaktanácsadás alapjául szolgál.

Úgy tűnik, hogy ezzel az értékelési móddal elkerülhetjük a ^{32}P irreverzibilis megkötődése által okozott módszertani nehézségeket a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmának becslésében. A 8. táblázat azt is mutatja, hogy a hordozómentes módszer minden P-adaggal érlelt szinten nagyobb E_t -értéket ad, mint a hordozós módszer. A két módszerrel mért E_t -értékek közötti különbségek a talajhoz az érleléskor adott P-adag növekedésével egyre csökkennek, mivel a nagyobb P-tartalmú talajoknál a ^{32}P irreverzibilis megkötődésének lehetősége csökken.

8. táblázat

Az agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Ragály) különböző P-adaggal érlelt mintáinak hordozómentes és hordozós módszerrel mért E_t -értékei ($\mu\text{g P/g talaj}$)

(1) Érlelésnél alkalmazott P-adag, $\mu\text{g P/g talaj}$	(2) AL-oldható P_2O_5 , $\mu\text{g/g}$	(3) Hordozó- mentes módszer	(4) Hordozós módszer, az általunk ajánlott módosítást figyelembe véve			
			(5) „0” hordozószintre extrapolált érték	(6) Korrelációs koefficiens (r)	(7) $\Delta P=0$ -ra interpolált érték	(8) Korrelációs koefficiens (r)
0	20	156,2	16,4	0,994**	16,8	0,979*
40	50	103,5	44,0	0,891	44,2	0,883
80	82	99,4	61,1	0,987*	61,1	0,986**
160	154	112,0	89,1	0,999**	89,1	0,999**
320	307	168,2	156,4	0,989***	154,9	0,984***

Az agyagbemosódásos barna erdőtalajnál megfigyelhető, hogy a ^{32}P irreverzibilis megkötődésének elkerüléséhez egy bizonyos P-tartalmat biztosítani kell a talajban. Bizonyítja ezt az, hogy ha a megfelelő P-tartalmat akár az érlelés előtti P-adagolással, akár a kísérlet során a P-hordozó hozzáadásával elérjük, a továbbiakban ezek a talajok is hasonló módon viselkednek, mint a közepes megkötő képességű talajok.

Az agyagbemosódásos barna erdőtalaj kis P-tartalmú mintáinak eltérő viselkedése a talaj típusával, fizikai és kémiai tulajdonságaival magyarázható. A ragályi talaj vizes közegben mért pH-ja igen alacsony. Az ilyen talajokban jelenlevő mozgékony Fe- és Al-vegyületek és az agyagásványok könnyen hozzáférhető Al- és Fe-tartalma savanyú közegben pozitív töltésűvé válik és így jelentős mennyiségű foszfort köthet meg. Ezek a kötések rendkívül erősek, és indokolhatják az ilyen típusú talajok eltérő viselkedését.

Vizsgálataink alapján megállapítható, hogy a talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmának mérésére az alkalmas módszer kiválasztását (hordozómentes, hordozós), valamint a hordozós módszernél az alkalmazható hordozószint nagyságát és az értékelési módot a talaj P-megkötő képessége és a P-készlete egyértelműen meghatározza.

Összefoglalás

Négy különböző tulajdonságú talaj mintáit 0, 40, 80, 160 és 320 $\mu\text{g P/g}$ hozzáadása után érleltük és tanulmányoztuk a hordozómentes és hordozós módszer alkalmazhatóságát a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmának megállapítására.

A talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmának meghatározásánál a P-hordozó hozzáadásával az volt a célunk, hogy

- az egyensúlyi oldatban a foszfor meghatározását pontosítsuk;
- a ^{32}P irreverzibilis megkötődését visszaszorítsuk, illetve elkerüljük;
- a foszfor nagymértékű szorpcióját–deszorpcióját és a zavaró mellékfolyamatok hatását a ^{32}P -cserefolyamatra lecsökkentsük.

Az E_r -érték laboratóriumi meghatározásánál a megfelelő körülmények megválasztását nagymértékben egyszerűsíti és elősegíti az, hogy a talaj P-megkötő képessége és P-készlete szabályozza vízdoldható P-tartalmát.

Vizsgálataink szerint a talajok izotóposan kicserélhető P-tartalmánál (E_r -érték) a következő szempontokat kell figyelembe venni:

- a talaj vízdoldható P-tartalma döntően meghatározza, hogy a talaj izotóposan kicserélhető P-mennyiségének meghatározására milyen módszer alkalmazható;
- az izotóposan kicserélhető P-tartalom számítására a (8) egyenlet csak speciális esetekben alkalmazható;
- az AMER és BECKETT-WHITE által javasolt módszer nem ad minden talajnál kielégítő eredményt. Ilyen esetekben az általunk javasolt kiértékelési mód tűnik megfelelőnek.

Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a talaj izotóposan kicserélhető P-tartalmának mérésére általában a hordozós módszer javasolható; hordozómentes módszer csak speciális esetekben alkalmazható.

Hordozós módszernél

— ha a talaj vízdoldható P-tartalma nagy ($0,5 \mu\text{g P/cm}^3$ -nél nagyobb) a hordozóként alkalmazott P-oldatok koncentrációját lehetőleg úgy válasszuk meg, hogy az a talaj eredeti P-tartalmát jelentős mértékben ne befolyásolja (csak kismértékű szorpció, ill. deszorpció játszódjon le a talajban, vagyis a $\Delta\text{P}=0$ közelében legyünk). Az E_r -érték számítására az AMER („0” hordozóra történő extrapoláció), vagy a BECKETT—WHITE ($\Delta\text{P}=0$ értékre történő interpoláció) által ajánlott értékelést megfelelőnek tartjuk;

— ha a talaj vízdoldható P-tartalma kicsi ($0,5 \mu\text{g P/cm}^3$ alatti) az egyensúlyi P-koncentrációtól függetlenül növekvő mennyiségű P-hordozót alkalmazunk. A hordozószinteket mindaddig növelni kell, ameddig meg nem valósul, hogy a hordozó mennyiségének növelésével nő az E_r -értéke is, ill. a $+\Delta\text{P}$ növekedésével az E_r' is nő. Az értékelésekhez csak azokat az adatokat kell figyelembe venni, amelyeknél a P-hordozó növelésével nő az E_r , illetve a szorbeált P-mennyiség ($+\Delta\text{P}$) növelésével nő az E_r' -értéke. Az E_r -érték meghatározásához az előző jellemzőket a P-hordozó=0, illetve $\Delta\text{P}=0$ értékre extrapoláljuk.

Irodalom

- AMER, F., 1962. Determination of ^{32}P exchangeable phosphorus in soils. In: Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies. 43—58. IAEA, Vienna.
- AMER, F., MAHDI, S. & ALRADI, A., 1969. Limitations in isotopic measurements of labile phosphate in soils. *J. Soil Sci.* **20**. 91—100.
- ARAMBARRI, P. & TALIBUDEEN, O., 1959a. Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils I. The effect of low concentrations of organic anions. *Plant and Soil*. **11**. 343—354.
- ARAMBARRI, P. & TALIBUDEEN, O., 1959b. Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. III. The effect of temperature in some calcareous soils. *Plant and Soil*. **11**. 364—376.
- BARROW, N. J. & SHAW, T. C., 1975. The slow reactions between soil and anions: 3. The effects of time and temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate. *Soil Sci.* **119**. 190—197.
- BECKETT, P. H. T. & WHITE, R. E., 1964. Studies on the phosphate potentials of soils. III. The pool of labile inorganic phosphate. *Plant and Soil*. **21**. 253—282.
- BOWMAN, R. A. & OLSEN, S. R., 1979. A reevaluation of phosphorus — 32 and resin methods in a calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**. 121—124.
- DALAL, R. C. & HALLSWORTH, E. G., 1977. Measurement of isotopic exchangeable soil phosphorus and interrelationship among parameters of quantity, intensity, and capacity factors. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**. 81—86.
- FRIED, M., 1964. E, L and A values. In: Trans. 8th Int. Congress of Soil Science, Bucharest, Romania, 1964. IV. 29—39.
- GUNNARSON, O. & FREDRIKSSON, L. 1952., A method for determining the amount of „plant available” phosphorus in soils by means of ^{32}P . In: Radioisotope Techniques, 1. Proceedings of the Isotope Techniques Conference, Oxford, July, 1951. 427—431. HMSO, London.
- IAEA, 1976. Tracer Manual on Crops and Soils. A joint undertaking by the IAEA and FAO. Technical Report Series. **171**. 129—132.
- IPINMIDUN, W. B., 1973. Assessment of residues of phosphate application in some soils of northern Nigeria. I. Examination of L and E values. *Plant and Soil*. **39**. 213—225.
- JOSE, A. I. & KRISHNAMOORTHY, K. K., 1972. Isotopic exchange of phosphate in soil: E value. *Soils Fertil.* **35**. 620—627.
- MATTINGLY, G. E. G. & TALIBUDEEN, O., 1960. Isotopic exchange of phosphates in soil. Rep. Rothamst. exp. Sta. 1952—1960. 246—265.
- MC AULIFFE, C. D. et al., 1947. Exchange reactions between phosphates and soils, hydroxylic surfaces of soil minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **12**. 119—123.
- MC CONAGHY, S., STEWART, J. W. B. & MALEK, M., 1966. Soil phosphate status as measured by isotopic-exchange and other techniques. *Int. Soc. Soil Sci. (Aberdeen). Trans. Comm.* II. and IV. 151—160.
- MURPHY, I. & RILEY, I. P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* **27**. 31—36.
- OSZTOICS A-NÉ & VARRÓ T., 1986. Foszfor izotópcseré kinetikája talajokon. *Agrokémia és Talajtan*. **35**. 277—294.
- PAGE, A. L. MILLER, R. H. & KEENEY, D. R. (Eds), 1982. Methods of soil analysis 2. Chemical and Microbiological Properties. Am. Soc. Agron. — Soil Sci. Soc. Amer. Madison, Wisc.
- PARTON, D. J., 1963. Direct determination of inorganic soil phosphate. *J. Soil Sci.* **14**. 167—177.
- RENNIE, D. A. & MC KERCHER, R. B., 1959. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.* **39**. 64—75.

- RICHTER, D. (Ed.), 1982. Agrohímicszeszkije metodü isszledovanyija foszfátново rezsima pocsv. Szbornyik metodov. Akad. Szelsz. Nauk. GDR. Insztitut Pitaniya Rasztienyij. Jena.
- RUSSEL, R. S., RICKSON, J. B. & ADAMS, S. N., 1954. Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods. *J. Soil Sci.* **5**. 85—105.
- RUSSEL, R. S., RUSSEL, E. W. & MARAIS, P. G., 1957. Factors affecting the ability of plants to absorb phosphate from soils. I. The relationship between labile phosphate and absorption. *J. Soil Sci.* **8**. 248—267.
- SELVARATNAM, V. V. et al., 1980. Labile soil phosphorus as influenced by methods of applying radioactive phosphorus. Risø National Laboratory, Denmark (Risø-R-409) (Kézirat).
- TALIBUDEEN, O., 1957. Isotopically exchangeable phosphorus in soils. II. Factors influencing the estimation of 'labile' phosphorus. *J. Soil Sci.* **8**. 86—96.
- TALIBUDEEN, O., 1958. Isotopically exchangeable phosphorus in soils. III. The fractionation of soil phosphorus. *J. Soil Sci.* **9**. 120—129.
- THOMPSON, E. J. et al., 1960. Evaluation of laboratory indexes of absorption of soil phosphorus by plants. *Plant and Soil*. **13**. 28—38.
- WHITE, R. E., 1976. Concepts and methods in the measurement of isotopically exchangeable phosphate in soil. *Phosphorus in Agriculture*. **67**. 9—16.

Érkezett; 1986. augusztus 1.

Determination of the isotopically exchangeable phosphorus content of the soil

E. OSZTOICS and T. VARRÓ

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and Colloid Chemistry Section, Chemistry Institute, Kossuth Lajos University, Debrecen (Hungary)

Summary

Samples of four soils with different properties were incubated after the addition of 0, 40, 80, 160 and 320, $\mu\text{g P/g}$ and the applicability of the carrier-free and carrier methods was investigated in the determination of the isotopically exchangeable P content of the soils.

The purpose of adding a P-carrier when determining the isotopically exchangeable P content of the soils was

- to make the determination of phosphorus in the equilibrium solution more accurate;
- to reduce or eliminate the irreversible binding of ^{32}P ;
- to reduce the high degree of sorption and desorption of phosphorus and the disturbing effect of secondary processes on the ^{32}P exchange process.

The choice of suitable conditions for the laboratory determination of the E_t value is greatly simplified and promoted by the fact that the P-binding ability and P reserves of the soil regulate the water-soluble P content.

The examinations indicate that the following points should be taken into consideration when evaluating the isotopically exchangeable P content (E_t values) of soils:

- the water-soluble P content of the soil has a decisive influence on the methods which can be applied in determining the isotopically exchangeable P quantity;

— equation (8) can only be used to calculate the isotopically exchangeable P content in special cases;

— the methods recommended by AMER and BECKETT—WHITE do not give satisfactory results in every soil. In such cases the method of evaluation recommended by the authors appears to be adequate.

The experimental results show that the carrier method can be recommended in general for the measurement of the isotopically exchangeable P content of the soil; carrier-free methods can only be applied in special cases.

When using the carrier method

— if the water-soluble P content of the soil is high (greater than $0.5 \mu\text{g P/cm}^3$) the concentration of the P solution used as carrier should be chosen in such a way that it has no significant effect on the original P content of the soil (only a slight degree of sorption and desorption should take place in the soil, i.e. ΔP should approximate to 0). In this case the AMER (extrapolation to "0" carrier) or the BECKETT—WHITE (interpolation to $\Delta\text{P}=0$) methods of evaluation are regarded as satisfactory;

— if the water-soluble P content of the soil is low (less than $0.5 \mu\text{g P/cm}^3$) increasing quantities of P carrier are used irrespective of the equilibrium P concentration. Carrier levels must be increased until a rise in the E'_i value is achieved parallel to the rise in the quantity of carrier, i.e. until the E''_i rises with an increase in $+\Delta\text{P}$. For the evaluations only data where E'_i rises with an increase in P carrier, or the E''_i value rises with an increase in the quantity of adsorbed P ($+\Delta\text{P}$), should be taken into account. In order to determine the value of E_i these values should be extrapolated to P carrier = 0 or $\Delta\text{P}=0$.

Table 1. Characteristic experimental conditions for the methods currently accepted for the determination of the E_i value of the soil. (1) Experimental conditions. a) Soil : solution ratio; b) Composition of the liquid phase; c) Preliminary mixing period for the soil and solution; d) The phosphorus added to the soil solution; e) Isotope exchange period. (2) CMEA (RICHTER, 1982). (3) International Atomic Energy Agency (1976). (4) USA (PAGE, 1982). f) $*1 \text{ cm}^3 \text{ }^{32}\text{P}$ solution containing $5 \cdot 10^{-6} \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ is added to the suspension after 1 h of preliminary stirring; g) $**^{32}\text{P}$ solution containing $10^{-4} \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ is added to the soil without any preliminary stirring. Remark: The water-soluble P content of the soil was *medium or high, **low.

Table 2. Extent to which the equilibrium P concentration (EPC) of the soils examined depended on the P contents of the soils. (1) Carrier concentration, $\mu\text{g P/g soil}$. (2) Quantity of P bound to the soil (ΔP , $\mu\text{gP/g}$). (3) Meadow soil (Hajdúböszörmény). (4) Chernozem soil (Orosháza). (5) Calcareous sandy soil (Őrbottyán). (6) Lessivated brown forest soil (Ragály). (7) P rate applied for soil incubation, $\mu\text{g P/g}$. *Soil : solution ratio 1 : 10.

Table 3. Isotopically exchangeable P contents of the soils examined using a carrier-free method (E_i , $\mu\text{g P/g soil}$). (1) P rate applied for soil incubation, $\mu\text{g/g}$. (2) Meadow soil (Hajdúböszörmény). (3) Chernozem soil (Orosháza). (4) Calcareous sandy soil (Őrbottyán). (5) Lessivated brown forest soil (Ragály). *The E_i values were calculated on the basis of correlation (7).

Table 4. Isotopically exchangeable P contents of soils with medium P-binding capacities at various carrier levels (E_i , $\mu\text{g P/g soil}$). (1) Carrier concentration, $\mu\text{g P/g soil}$. (2)—(4) See Table 3. (5) P rate applied for soil incubation, $\mu\text{g P/g}$. *Calculated on the basis of the generally accepted equation (8).

Table 5. Total isotopically exchangeable P content of soils with medium P-binding capacity at various carrier levels (E'_i , $\mu\text{g P/g soil}$). (1)—(5) see Table 4. *The E'_i values were calculated using correlation (9).

Table 6. ΔP and E''_i values at various P carrier levels for the calcareous sandy soil from Őrbottyán (A) and lessivated brown forest soil from Ragály (B) ($\mu\text{g P/g soil}$). (1) see Table 4. (2) P rate applied for soil incubation, $\mu\text{g P/g}$.

Table 7. Isotopically exchangeable P contents of the soils measured using carrier-free and carrier methods (E_t , $\mu\text{g P/g soil}$). (1) P rate used for incubation, $\mu\text{g P/g}$. (2)–(4) see Table 3. (5) Carrier-free method. (6) Carrier method (7) after AMER; (8) after BECKETT—WHITE.

Table 8. E_t values measured with the carrier-free and carrier methods in samples of the lessivated brown forest soil (Ragály) incubated with various rates of P, $\mu\text{g P/g soil}$. (1) see Table 7. (2) AL-soluble P_2O_5 , $\mu\text{g/g}$. (3) Carrier-free method. (4) Carrier method, with the modification recommended by the authors. (5) Value extrapolated to "0" carrier level. (6) Correlation coefficient (r). (7) Value interpolated to $\Delta\text{P}=0$.

Fig. 1. Calculation of E_t using AMER's evaluation with the modification recommended by the authors, on lessivated brown forest soil incubated with various rates of P. P rates applied for soil incubation: A. 0, B. 40, C. 80, D. 160, E. 320, $\mu\text{g P/g soil}$.

Определение содержания в почве изотопно-обменного фосфора

Е. ОСТОИЧ и Т. ВАРРО

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук, Будапешт и Отделение коллоидной химии Химического института Университета им. Л. Кошута, Дебрецен (Венгрия)

Резюме

Четыре почвенных образца с различными свойствами инкубировали после добавления 0, 40, 80 и 320 $\mu\text{g/g}$ фосфора и исследовали возможность применения метода без носителя и с носителем для определения содержания изотопно-обменного фосфора почвы.

При определении содержания изотопно-обменного фосфора почвы с прибавлением Р-носителя ставили целью:

- уточнить метод определения содержания фосфора в равновесном растворе;
- избежать или исключить ирреверсильную фиксацию ^{32}P ;
- снизить в процессе обмена ^{32}P значительное влияние сорпции-десорпции фосфора и других мешающих побочных процессов.

При лабораторном определении величины E_t выбору соответствующих условий помогает и значительно упрощает то, что способность почвы фиксировать фосфор и запас фосфора регулируют содержание воднорастворимого фосфора.

Результаты исследований показали, что при содержании в почвах изотопно-обменного фосфора (величина E_t) необходимо учитывать следующее:

- выбор метода, используемого для определения содержания изотопно-обменного фосфора почвы, решающим образом зависит от содержания в почве воднорастворимого фосфора;
- для расчёта содержания изотопно-обменного фосфора уравнение (8) может быть использовано только в специальных случаях;
- метод, предложенный АМЕР и БЕКЕТТ—ВАЙТ, не для всех почв даёт удовлетворительные результаты. В подобных случаях приемлимым кажется метод оценки, предложенный авторами.

Результаты опытов показали также, что для определения содержания в почве изотопно-обменного фосфора рекомендуется применять метод с носителем, метод без носителя можно использовать только в специальных случаях.

В методе с носителем

— если содержание воднорастворимого фосфора в почве высокое (более $0,5 \text{ мг/см}^3$ Р), концентрацию растворов-Р, используемых в качестве носителей, выбирают так, чтобы она значительно не влияла на исходное содержание фосфора в почве (в почве могут проходить только слабые процессы сорпции или десорпции, т. е. ΔP должна быть близко к 0). Для расчёта величины E_i считают пригодной оценку, предложенную Амер (экстраполяция на «0» носитель) или Бекетт—Вайт (интерполяция на $\Delta P = 0$);

— если в почве содержание воднорастворимого фосфора небольшое (ниже $0,5 \text{ мг/см}^3$ Р), независимо от равновесной концентрации фосфора используют возрастающие количества носителя. Уровни носителя следует поднимать до тех пор, пока с увеличением количества носителя не станет увеличиваться и величина E'_i , или с увеличением $+ \Delta P$ величина E''_i . Для оценки надо брать только те данные, у которых с увеличением Р-носителя увеличивается E'_i , или с увеличением сорбируемого Р ($+ \Delta P$) величина E''_i . Для определения величины E_i прежние показатели экстраполируют Р-носитель = 0, или $\Delta P = 0$.

Табл. 1. Условия для проведения исследований с применением некоторых современных методов определения величины E_i почвы. (1) Условия для проведения исследований. а) Соотношение почвы : раствор; б) Состав жидкой фазы; в) Время смешивания почвы и раствора; г) Фосфор прибавленный к почвенному раствору; е) Время изотопного обмена; (2) СЭВ (Рихтер, 1982). (3) Международная Комиссия по атомной энергии (1976). (4) США (Пейдж, 1982). Г) *После часового смешивания к суспензии прибавляют 1 см^3 раствора ^{32}P , содержащего $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ KH_2PO_4 ; г) **без предварительного смешивания к почве прибавляют раствор ^{32}P , содержащий 10^{-4} М KH_2PO_4 . Примечание: Содержание в почве воднорастворимого фосфора *среднее, или высокое, **низкое.

Табл. 2. Зависимость равновесных концентраций Р исследованных почв (ЕРС) от содержания в них фосфора. (1) Концентрация носителя, Р мг/г почвы. (2) Количество фосфора, связанного почвой (ΔP , Р мг/г). (3) Луговая почва (Эрботттан). (4) Чернозем (Орошхаза). (5) Карбонатная песчаная почва (Эрботттан). (6) Иллимеризованная бурая лесная почва (Рагай). (7) Количество фосфора, использованного при инкубировании почвы, Р мг/г . *Соотношение почвы : раствора — 1 : 10.

Табл. 3. Содержание в изученных почвах изотопно-обменного фосфора, определенное методом без носителя (E_i , Р мг/г почвы). (1) Количество фосфора в мг/г , использованное при инкубировании почвы. (2) Луговая почва (Хайдубёсёрмень). (3) Чернозем (Орошхаза). (4) Карбонатная песчаная почва (Эрботттан). (5) Иллимеризованная бурая лесная почва (Рагай). *Величины E_i рассчитаны по уравнению (7).

Табл. 4. Содержание изотопно-обменного фосфора в почвах со средней способностью связывать Р, на различных уровнях носителей (E_i , Р мг/г почвы). (1) Концентрация носителя, Р мг/г почвы. (2)—(4) смотри в таблице 3. (5) Дозы фосфора, использованные при инкубировании почвы, Р мг/г . *Расчёты вели по уравнению (8).

Табл. 5. Общее содержание изотопно-обменного фосфора в почвах со средней способностью связывать фосфор, на различных уровнях носителя (E'_i , мг/г почвы Р). (1)—(5) смотри в таблице 4. *Величину E'_i рассчитали по уравнению (9).

Табл. 6. Величины ΔP и E'_i на различных уровнях Р-носителя для карбонатной песчаной почвы из Эрботттан (А) и иллимеризованной бурой лесной почвы из Рагай (В), (Р мг/г почвы). (1) Смотри в таблице 4. (2) Дозы фосфора, использованные при инкубировании почвы, Р мг/г .

Табл. 7. Содержание изотопно-обменного фосфора в почвах, определенное методами с носителем и без носителя (E_i , Р мг/г почвы). (1) Дозы фосфора, использован-

ные при инкубировании почвы, P $\mu\text{г/г}$ почвы. (2)—(4) смотри в таблице 3. (5) Метрд без носителя. (6) Метод с носителем. (7) По АМЕР. (8) По БЕКЕТТ—ВАЙТ.

Табл. 8. Величины E_t , определенные методом с носителем и методом без носителя, в образцах иллимеризованной бурой лесной почвы из Рагая, инкубированных при внесении различных доз фосфора, P $\mu\text{г/г}$ почвы. (1) Смотри в таблице 7. (2) AL — растворимый P_2O_5 , $\mu\text{г/г}$. (3) Метод без носителя. (4) Метод с носителем, при учете изменений предложенных авторами. (5) Величина, экстраполированная на «0» уровень носителя. (6) Коэффициент корреляции (r). (7) Величина интерполированная на $P=0$.

Рис. 1. Расчёт E_t с помощью оценки по АМЕР. по модификации предложенной авторами, для иллимеризованной бурой лесной почвы, инкубированной с различными количествами фосфора. Дозы фосфора в процессе инкубирования: А. 0, В. 40, С. 80, D. 160, Е. 320 $\mu\text{г/г}$ почвы.